



DEUTSCHES  
PATENTAMT

② Aktenzeichen: 196 25 236.9  
② Anmeldetag: 24. 6. 98  
④ Offenlegungstag: 8. 1. 98

DE 196 25 236 A 1

⑦ Anmelder:  
BK Ladenburg GmbH Gesellschaft für chemische  
Erzeugnisse, 68528 Ladenburg, DE  
  
⑦ Vertreter:  
Dr. rer. nat. Rüdiger Zellentin, Dipl.-Ing. Wiger  
Zellentin, Dr. Jürgen Grußdorf, 67061 Ludwigshafen

⑦ Erfinder:  
Klein, Thomas, Dr., 69121 Heidelberg, DE; Staffel,  
Thomas, Dr., 67269 Grünstadt, DE; Fischer, Lysander,  
69231 Rauenberg, DE  
  
⑤ Entgegenhaltungen:  
EP 07 04 411 A1  
SEEL, F.: Grundlagen der analytischen Chemie, 3.  
Aufl., 1963, S. 270 u. 271;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑤ Mischungen zum Schwarzfärben von keramischen Produkten  
  
⑤ Die vorliegende Erfindung betrifft eine Mischung zum  
Schwarzfärben von Keramikoberflächen, die aus einer wäß-  
rigen Lösung von Rutheniumchlorid besteht, bei welcher  
erfindungsgemäß die Lösung mit Natrium- und/oder Kalium-  
acetat oder -propionat auf einen pH-Wert von über 1,5  
abgepuffert ist.

DE 196 25 236 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen zum Schwarzfärben von keramischen Produkten unter Verwendung von wäßrigen Lösungen von Rutheniumverbindungen.

Es ist bekannt, daß Rutheniumchlorid in wäßriger Lösung verwendet werden kann, um Porzellan grauschwarz zu färben. Dabei wird eine stark saure, wäßrige Lösung des Rutheniumchlorids auf den Scherben aufgetragen und eingebrannt, wobei sich das Chlorid zersetzt und das Rutheniumoxid in allerfeinster Form zurückbleibt und sich mit der Kieselsäure bzw. Tonerde der Scherben unter Bildung der Farbpigmente verbindet (vgl. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Auflage, Band 4, Seite 837 und 838).

Aus der tschechischen Patentanmeldung CS 248 541 B1 ist bekannt, daß Rutheniumoxid in Zirkonsilikat-Kristallgittern eine grauschwarze Farbe ergibt, so daß solche Verbindungen als Schwarzpigmente verwendet werden können.

In der EP 0 704 411 A1 wird ferner beschrieben, daß Rutheniumsalz oder -komplexe mit Polycarbonsäuren eine dunkle Graufärbung ergeben (als "schwarz" bezeichnet), wenn die Auftragung auf den Keramikscherben erfolgt, indem dieser zunächst mit Wasser vorbehandelt (aktiviert), danach mit der Rutheniumlösung gefärbt und anschließend mit Wasser nachbehandelt wird. Auch dieses Verfahren führt jedoch nur zu vergleichsweise dunklen, nicht jedoch wirklich schwarzen Färbungen.

Es stellte sich daher die Aufgabe, Mittel zu finden, mit denen Keramikoberflächen einfach und wirtschaftlich tiefschwarz gefärbt werden können.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des Hauptanspruchs gelöst und durch die Merkmale der Unteransprüche gefördert.

Die erfindungsgemäßen Lösungen bestehen aus einer wäßrigen Lösung handelsüblichen Rutheniumchlorids, welche üblicherweise zur Stabilisierung einen gewissen Überschuß der Mineralsäure enthalten. Diese wäßrige Lösung wird mit Natrium- oder Kaliumacetat oder -propionat auf einen pH-Wert von  $> 1,5$ , insbesondere  $> 2$ , abgepuffert, wobei auch über längere Zeit stabile Lösungen erhalten werden.

Die Lösung wird dabei auf eine Ruthenium-Konzentration von  $0,1 - 10$  Gew.-% eingestellt, zur Abpufferung sind je nach Mineralsäureüberschuß entsprechend große Mengen beispielsweise von Natriumacetat erforderlich, üblicherweise werden ebenfalls Konzentrationen in der Größenordnung von  $0,1 - 10$  Gew.-% angewendet.

Die erfindungsgemäßen Lösungen werden in üblicher Weise durch Sprühen, Tauchen, Malen, Drucken usw. auf die zu färbenden Keramikkörper aufgetragen, wobei Mengen von  $0,1 - 5 \text{ g/m}^2$  Oberfläche für die Farbgebung ausreichend sind.

Nach dem Trocknen werden die Keramikkörper in einem geeigneten Ofen bei einer Temperatur zwischen  $1300$  und  $1400^\circ\text{C}$  gebrannt. Für die Zersetzung der Rutheniumverbindungen sind Temperaturen von  $800 - 1200^\circ\text{C}$ , insbesondere  $1140^\circ\text{C}$ , bevorzugt. Die Brenndauer beträgt zwischen einer halben und 5 Stunden, vorzugsweise zwischen 1 und 2 Stunden. Während dieser Zeit werden die Rutheniumverbindungen pyrolysiert und Rutheniumdioxid in fein verteilter Form gebildet. Durch geeignete Mineralisatoren wie Alkalifluoride und -chloride, Fluorosilikate usw. sowie durch den Zusatz von Molybdän- oder Wolframverbindungen kann in bekannter Weise der Farbeindruck gefördert werden.

Der nach dem Brennen erhaltene Farbeindruck wird objektiv mit Hilfe eines  $\text{La}^*\text{a}^*\text{b}^*$ -Systems bestimmt. In diesem System steht "L" für die Helligkeit, während "a\*" und "b\*" sowohl den Farbton als auch die Farbsättigung angeben. "a\*" bezeichnet dabei die Position auf einer Rot-Grün-Achse, und "b\*" die Position auf einer Gelb-Blau-Achse.

Es konnte bisher nicht festgestellt werden, worauf die wesentliche Farbvertiefung der erfindungsgemäßen gepufferten Systeme gegenüber ungepufferten Systemen beruht. Mögliche Erklärungen könnten sein, daß die Partikelform und/oder -größe der abgeschiedenen Rutheniumoxide aus der gepufferten Lösung sich von der der ungepufferten Lösung unterscheidet. Eine andere Möglichkeit könnte sein, daß beim Abdampfen der ungepufferten Mineralsäuren während der Pyrolyse eine gewisse Aufräuhung der Keramikoberflächen erfolgt, welche eine zusätzliche Lichtstreuung und damit einen "Grauton" bewirkt. Andererseits scheint auch die Mineralsäure einen wichtigen Einfluß zu besitzen und nicht nur der pH-Wert der Lösung von Ausschlag zu sein, da die beispielsweise aus der obigen EP 0 704 411 bekannten Rutheniumkomplexe mit organischen Polycarbonsäuren wie Polyacrylaten oder Vinylethercopolymerisaten mit Maleinsäure zwar ebenfalls bei pH-Werten von  $\geq 2$  stabile Komplexe ergeben, aber beim Brennen nur zu dunkelgrauen Färbungen führen. Es ist daher denkbar, daß beim Brennen aus Natriumacetat und Chlorid Natriumchlorid gebildet wird, welches als Mineralisator für die Farbbildung verantwortlich ist.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Lösungen dringen in die Oberfläche der Keramikscherben  $0,5$  bis  $2 \text{ mm}$  tief ein, wobei die Eindringtiefe zusätzlich noch in bekannter Weise durch viskositätsregulierende Mittel wie Glycerin, Glucomannan, Zucker oder anderes beeinflusst werden kann und ergeben anschließend beim Brennen eine entsprechend tief durchgefärbte Oberschicht. Die organische Substanz wird zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  verbrannt. Unebenheiten und Rauigkeiten der Oberfläche können ebenfalls in bekannter Weise anschließend durch Schleifen egalisiert werden, solange nicht mehr abgeschliffen wird, als der Eindringtiefe der Färbelösungen entspricht. Die Lösung selbst verläuft beim Auftragen vergleichsweise wenig, so daß insbesondere auch ein konturenscharfes Drucken z. B. im Siebdruckverfahren möglich ist. Mit bekannten Färbelösungen anderer Färbungen lassen sich auf diese Art und Weise auch zusammengesetzte dekorative Muster erzeugen.

Die folgenden Beispiele beschreiben das erfindungsgemäße Verfahren näher, ohne es beschränken zu sollen.

#### Beispiel 1

Rutheniumchloridlösung wird mit Natriumacetat auf pH 2 abgepuffert und auf  $6 \text{ Gew.-% Ru}$  eingestellt.

Weißer Keramikfliesen mit  $5 \times 5$  cm Kantenlänge werden mittels eines Zerstäubers mit dieser Lösung auf der Oberseite eingesprüht, bis das Plattengewicht um 0,2 g zugenommen hat. Die Fliesen werden danach im Trockenschrank bei  $100^\circ\text{C}$  getrocknet und anschließend in den Brennofen überführt, wo sie 6 Stunden bei  $600^\circ\text{C}$  gehalten werden, bevor die Temperatur innerhalb einer Stunde auf  $1140^\circ\text{C}$  erhöht und eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gehalten wird, bevor die Platten langsam wieder abgekühlt werden. Die Oberflächen der Platten werden danach glatt geschliffen.

Nach dem oben beschriebenen Brennverfahren erhält man folgende Farbwerte auf den Fliesenoberflächen:

	L*	a*	b*
V & B-Fliese Versuch Nr. 1	38,26	-2,42	-2,64
V & B-Fliese Versuch Nr. 2	36,97	-2,05	-3,18
V & B-Fliese Blindprobe	75,34	5,84	10,03

#### Beispiel 2

Rutheniumchloridlösung wird mit Natriumacetat auf pH 1,5 abgepuffert und auf 6 Gew.-% Ru eingestellt. Nach dem oben beschriebenen Auftrags- und Brennverfahren erhält man folgende Farbwerte auf den Fliesenoberflächen:

	L*	a*	b*
V & B-Fliese Versuch Nr. 3	31,64	-1,26	-4,37
V & B-Fliese Versuch Nr. 4	32,13	-1,41	-4,15
V & B-Fliese Versuch Nr. 5	31,31	-1,01	-4,64
V & B-Fliese Blindprobe	75,34	5,84	10,03

#### Patentansprüche

1. Mischung zum Schwarzfärben von Keramikoberflächen, bestehend aus einer wäßrigen Lösung von Rutheniumchlorid, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung mit Natrium- und/oder Kaliumacetat oder -propionat auf einen pH-Wert von über 1,5 abgepuffert ist.
2. Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung auf einen pH-Wert von über 2,0 abgepuffert ist.
3. Mischung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Rutheniumsalzkonzentration 0,1–10 Gew.-%, vorzugsweise 1–5 Gew.-%, beträgt.
4. Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zusätzlich Verdickungsmittel enthält.
5. Verfahren zum Färben von Keramikoberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung gemäß einem der Ansprüche 1–4 durch Sprühen, Tauchen, Malen oder Drucken aufträgt, trocknet und bei einer Temperatur von  $300$ – $1400^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $800$ – $1200^\circ\text{C}$ , insbesondere  $1140^\circ\text{C}$  eine halbe bis fünf Stunden, vorzugsweise 1–2 Stunden, brennt und die Oberfläche der Keramikscherbe durch Schleifen egalisiert und poliert.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche des Scherbens vor dem Aufbringen der Farblösung mit Wasser besprüht und aktiviert wird.
7. Verfahren gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Eindringtiefe der Farblösungen durch Nachbehandlung mit Wasser erhöht wird, bevor der Scherben getrocknet und gebrannt wird.

- Leerseite -